

⑮公開特許公報(A) 平2-267195

⑯Int.Cl.⁵
C 30 B 29/06
33/00
H 01 L 21/208

識別記号 庁内整理番号
P 8518-4G
8518-4G
7630-5F

⑰公開 平成2年(1990)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑲発明の名称 酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶及びその製造方法

⑳特 願 平1-86505
㉑出 願 平1(1989)4月5日

㉒発明者 日月 應治 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式會社光製鐵所内
㉓発明者 佐近 正 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式會社光製鐵所内
㉔発明者 金子 高之 山口県光市大字島田3434番地 ニツテツ電子株式會社光工場内
㉕出願人 新日本製鐵株式會社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
㉖出願人 ニツテツ電子株式會社 東京都千代田区大手町2丁目7番1号
㉗代理人 弁理士 八田 幹雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶
及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) チョクラルスキー法により製造された直徑100mm以上のシリコン単結晶ウェハであって、上層がアルミニウム、下層がドープされた多結晶シリコンからなる直徑5mmの2層ゲート電極を有する多数個のMOSダイオードを該シリコン単結晶ウェハ上に実装し、基板シリコンから多数キャリヤが注入される極性の直流電圧を各MOSダイオードに印加して電圧ランピング法により前記ウェハの酸化膜耐圧を評価した場合において、酸化膜を通して流れる電流密度が $1\mu A/cm^2$ の時の該酸化膜にかかる平均電界が $8.0 MV/cm$ 以上を示すMOSダイオードの個数の割合が1ウェハに付き60%以上であることを特徴とする酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶。

(2) チョ克拉ルスキー法により直徑100mm以

上のシリコン単結晶を製造する方法において、結晶成長速度を0.8mm/min以下とすることを特徴とする酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、チョ克拉ルスキー法により製造された酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、シリコン単結晶の育成に関して種々の方法が知られている。なかでも、石英坩堝内のシリコン融液に付けた種結晶を引き上げる事により単結晶棒を成長させるチョ克拉ルスキー法は工業的に広く用いられている。この方法で製造された単結晶ウェハ(以下、CZウェハと称する。)の酸化膜耐圧は、フローティング・ゾーン法により製造された単結晶ウェハ(以下、FZウェハと称する。)、およびチョ克拉ルスキー法により製造された単結晶基板にシリコン薄膜をエピタキシャル

成長させたウェハ（以下、e p i ウェハ）の酸化膜耐圧に比べて著しく低い事が知られている（例えば、小柳光正「サブミクロンデバイスⅡ、3ゲート酸化膜の信頼性」（昭和63年1月30日発行）、丸善（株）、p 70）。にもかかわらず、C Z ウェハには種々の特徴があるため現在でもデバイス用材料として広く利用されている。しかし、近年、M O S デバイス集積度の増大にともないゲート酸化膜の信頼性工場が強く望まれるところとなり、酸化膜耐圧はその信頼性を決定する重要な材料特性の1つであるため、酸化膜耐圧特性の優れたC Z ウェハ及びその製造技術の開発が急務となっていた。ところが、従来の技術では、本発明者らが行なった第2表に示す実験結果に見られるように、酸化膜耐圧特性の優れたC Z ウェハを製造することはできなかった。

（発明が解決しようとする課題）

第3図に示すように、チョクラルスキー法では石英ガラス製坩堝1に原料である多結晶シリコンを入れ、これをヒーターにより加熱して原料融液

- 3 -

であり、このような条件において作製されたシリコン単結晶から製造されたC Z ウェハは、第2図に示す実験結果に見られるように酸化膜耐圧特性（後述するCモード合格率）がe p i ウェハに比較して明らかに悪いものであった。

本発明は、デバイス製造用の酸化膜耐圧特性に優れたC Z ウェハが得られる従来に無いシリコン単結晶を提供する事、およびそのようなシリコン単結晶をチョクラルスキー法により工業的に製造するためのプロセス制御条件を定める事を目的とする。

（課題を解決するための手段）

本発明のシリコン単結晶は、チョクラルスキー法により製造された直径100mm以上のシリコン単結晶ウェハであって、上層がアルミニウム、下層がドープされた多結晶シリコンからなる直径5mmの2層ゲート電極を有する多数個のM O S ダイオードを該シリコン単結晶ウェハ上に実装し、基板シリコンから多数キャリヤが注入される極性の直流通電圧を各M O S ダイオードに印加して電圧ラ

- 5 -

2とする。この後、種結晶3を原料融液2に浸漬し、種結晶3や坩堝1を回転させながら单結晶棒4を引き上げる。これらの操作は、通常、ガス導入口6から導入されたチャンバー5内を矢印で示したように流れる不活性ガスの雰囲気下で行なわれる。こういった方法でシリコン单結晶を成長させる場合のプロセス制御因子には、坩堝回転速度、種結晶回転速度、結晶成長雰囲気、融液温度、結晶引き上げ速度、その他多数のものがあり、これらの因子の内のどれがC Z ウェハの酸化膜耐圧特性を支配するかについては從来全く知られていなかった。また、e p i ウェハと同等の酸化膜耐圧を示すC Z ウェハが製造できたと言う報告も皆無であり、實際そのようなウェハは存在しなかった。例えば、従来のチョクラルスキー法による大直徑（直徑50mm以上）無軸位シリコン单結晶の引き上げ速度は1.2mm/min以上（例えば、阿部孝夫「超L S I プロセスデータハンドブック、第1章 单結晶引き上げ技術」（昭和57年4月15日発行）、（株）サイエンスフォーラム、p 64）

- 4 -

ンピング法により前記ウェハの酸化膜耐圧を評価した場合において、酸化膜を通して流れる電流密度が1μA/cm²の時の該酸化膜にかかる平均電界が8.0MV/cm以上を示すM O S ダイオードの個数の割合が1ウェハに付き60%以上であることを特徴とする。

また、本発明のシリコン单結晶の製造方法は、チョクラルスキー法により直徑100mm以上のシリコン单結晶を製造する方法において、結晶成長速度を0.8mm/min以下とすることを特徴とする。

（作用）

以下、図表を参照しながら、本発明の具体的構成と作用を説明する。

第1図は、本発明のシリコン单結晶の酸化膜耐圧を評価する際、シリコンウェハ1上に実装したM O S ダイオードの断面であり、シリコンウェハ1の上にS i O₂層12が形成され、その上に上層がアルミニウム1、下層がドープされた多結晶シリコン13からなる直径5mmの2層ゲート電極1

- 6 -

5が形成されている。そしてこのような直径5mmの2層ゲート電極15を有するMOSダイオード9が、第2図に示すようにシリコンウェハ8（ゲート酸化により形成されたSiO₂膜を有するシリコンウェハ）上に多数個形成されている。

次に、本発明のシリコン単結晶における酸化膜耐圧特性に関する評価手段を第1表により説明する。ショクラルスキー法により製造された直径100mm以上のシリコン単結晶棒をスライスし、ラッピング、ポリッシングなど、通常、シリコンウェハを工業的に製造するために必要な諸工程を経て得られたウェハを洗浄し（1）、ゲート酸化を行ってSiO₂層を形成し（2）、多結晶シリコン膜を堆積させ（3）、この多結晶シリコンにイオン注入してドープする（6）。酸化前洗浄（4）及び多結晶シリコンの酸化（5）はイオン注入（6）の前処理である。ついで、アニール前洗浄（7）を行ない、ドライブアニールして多結晶シリコン中のドーパントを固溶化し（8）、多結晶シリコン酸化膜をエッチング除去し（9）、アル

- 7 -

との間に印加し、その電圧を時間に対してステップ状に増加させる方法である。本発明では、該電圧ランピング法の1ステップあたりの電圧増加を電界換算で0.25MV/cm、保護時間を200ms/ステップとし、第1図におけるSiO₂相12を通して流れる電流密度が1.0μA/cm²となるときにSiO₂相12にかかる平均電界が8.0MV/cm以上を示すMOSダイオードの個数の割合（これをCモード合格率という）でシリコン単結晶の酸化膜耐圧特性を評価した。本発明のシリコン単結晶はCモード合格率が60%以上である。

第3図は、本発明が対象とするショクラルスキー法によりシリコン単結晶棒を製造する装置の1例である。この装置の構成を簡単に述べると、ガス導入口6および排気口7を備えたチャンバー5内に、石英ガラス製坩堝1を回転に配置し、一方この坩堝1上方に、先端部に種結晶3をチャック（図示せず）によって保持する引上げワイヤを配設したものである。本発明は、第3図に示すよう

- 9 -

ミニウムを蒸着してアルミニウム層を形成する（10）。つぎに、直径5mmの2層ゲート電極を実装するためにリソグラフィー（11）によりポジレジスト膜をコートして、パターニングした後、アルミニウム層をエッチングし（12）、多結晶シリコン膜をエッチングして（13）、レジスト膜を除去する（14）。そして、水素アニールによりSi/SiO₂界面を安定化した後（15）、表面にレジスト膜を塗布してMOSダイオードを保護し（16）、プラズマエッチングにより裏面多結晶シリコン膜を除去する（17）。表面に保護用のレジスト膜を再度塗布して（18）、裏面酸化膜をエッチングにより除去し（19）、p型の場合には金、n型の場合には金・アンチモン合金を蒸着して裏面電極を形成する（20）。最後に、保護用レジスト膜を除去した後（21）、電圧ランピング法により酸化膜耐圧特性を評価する（22）。電圧ランピング法とは、第1図において、基板シリコンから多数キャリアが注入される傾向の直流電圧をアルミニウム層14と裏面電極

- 8 -

な装置により、坩堝1に収容した原料融液から単結晶棒4を引き上げ、固液界面でシリコン単結晶を成長させる際、その結晶引き上げ速度を0.8mm/min以下とする。引き上げ速度がこの値より大きいと、Cモード合格率が60%未満となって、従来のシリコン単結晶と同程度となる。しかしながら、引き上げ速度が0.8mm/min以下であると、Cモード合格率が上昇して60%以上、さらに、0.5mm/min以下でepiウェハとほぼ同等の90%以上となり、ゲート酸化膜の信頼性が著しく向上する。

[実施例]

次に本発明の実施例を説明する。

第3図に示した装置を使用して、結晶引き上げ前の原料融液2の量を35~65kg、不活性ガスとしてのアルゴン吹き込み流量を50~100Nl/minとして、単結晶棒4を0.8mm/min以下の速度で引き上げ単結晶を成長させた。一方、本発明のシリコン単結晶との比較のために0.8mm/minを越える速度で引き上げた単結晶棒も製

- 10 -

第1表

| No. | 工程 | 条件 |
|-----|-------------|---|
| 1 | ウェハ洗浄 | 1.5wt%HF中60秒浸漬後、超純水中でリーン |
| 2 | ゲート酸化 | 1000°C乾燥酸素中で高温酸化、酸化膜厚約250 Å (別途、膜厚測定) |
| 3 | 多結晶Si膜堆積 | 堆積温度640 °C、非ドープ(non-doped)ポリSi膜、膜厚5000 Å |
| 4 | 酸化前洗浄 | 97%H ₂ SO ₄ :3%H ₂ O ₂ =3:1(Vol.)中1000°Cで5分浸漬後、超純水中でリーンさらに、1.5wt%HF中60秒浸漬後、超純水中でリーン |
| 5 | 多結晶Siの酸化 | 900 °C乾燥酸素中で高温酸化、酸化膜厚約300 Å (別途、膜厚測定) |
| 6 | イオン注入 | p型:BF ₃ 、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、加速電圧30~35kV n型:PF ₅ 、ドーズ量 10^{16} cm^{-2} 、加速電圧80keV |
| 7 | アーニル前洗浄 | 97%H ₂ SO ₄ :3%H ₂ O ₂ =3:1(Vol.)中100 °Cで5分浸漬後、超純水中でリーンさらに、1.5wt%HF中60秒浸漬後、超純水中でリーン |
| 8 | ドライエーナル | 900 °C窒素中30分 |
| 9 | 多結晶Si酸化、チップ | 40%NH ₄ F:50%HF=10:1(vol.)中抵抗加熱蒸着、厚さ2000~5000 Å |
| 10 | A1蒸着 | 抵抗加熱蒸着、厚さ1 μm |
| 11 | リソグラフィー | ポジレジスト、厚さ1 μm |
| 12 | A1エッチング | 85%H ₃ PO ₄ :10%HNO ₃ :19.1(vol.)中 |
| 13 | 多結晶Si酸化 | 反応性プラズマエッティング、CF ₄ |
| 14 | レジスト除去 | C洗浄(J100 中100 °C 10分 x 2回、トリクレン中86 °C 10分 x 1回後、赤外線で乾燥) |
| 15 | 水素アーニル | H ₂ (2x10 ³ cc/min)+N ₂ (10x10 ³ cc/min) 中400 °C 30分 |
| 16 | レジスト塗布 | レジスト厚さ2 μm |
| 17 | 多結晶Si酸化 | 反応性プラズマエッティング、CF ₄ |
| 18 | レジスト塗布 | レジスト厚さ2 μm |
| 19 | 多結晶Si酸化 | 40%NH ₄ F:50%HF=10:1(vol.)中 |
| 20 | Au電極蒸着 | 電子衝撃加熱、厚さ約2000 Å、p型: Au, n型: AuSb |
| 21 | レジスト除去 | C洗浄(J100 中100 °C 10分 x 2回、トリクレン中86 °C 10分 x 1回後、赤外線で乾燥) |
| 22 | 膜厚測定 | 走査型干渉法 |

- 12 -

第2表

| 試料No. | 結晶引上速度 [mm/min] | Cモード合格率 (%) | 抵抗値 (Ω cm) | 酸素濃度 [10 ⁻¹⁷ cm ⁻³] | 炭素濃度 [10 ⁻¹⁵ cm ⁻³] | 型 | 面方位 | 分類 | 備考 |
|-------|-----------------|-------------|------------|--|--|---|--------|----|----|
| 1 | 0.4 | 94~100 | 6.08 | 7.23 | <1.00 | P | (100)K | H | |
| 2 | 0.4 | 94~100 | 8.21 | 8.66 | 3.72 | P | (100) | H | |
| 3 | 0.4 | 94~100 | 10.45 | 9.81 | 5.66 | P | (100) | H | |
| 4 | 0.4 | 94~100 | 11.37 | 10.74 | <1.00 | P | (100) | H | |
| 5 | 0.4 | 94~100 | 15.74 | 11.47 | <1.00 | P | (100) | H | |
| 6 | 0.5 | 93~100 | 12.33 | 9.25 | 10.44 | P | (100) | H | |
| 7 | 0.5 | 93~100 | 3.54 | 9.83 | <1.00 | N | (100) | H | |
| 8 | 0.5 | 93~100 | 1.01 | 8.25 | <1.00 | P | (100) | H | |
| 9 | 0.4 | 94~100 | 8.89 | 3.21 | 2.94 | N | (100) | H | |
| 10 | 0.4 | 94~100 | 9.44 | 4.74 | <1.00 | P | (100) | H | |
| 11 | 0.4 | 93~99 | 8.86 | 9.29 | <1.00 | P | (111)K | H | |
| 12 | 0.4 | 93~99 | 10.96 | 8.67 | <1.00 | N | (111)K | H | |
| 13 | 0.6 | 85~94 | 12.71 | 10.38 | 4.11 | P | (100) | H | |
| 14 | 0.7 | 73~88 | 8.52 | 9.99 | <1.00 | P | (100) | H | |
| 15 | 0.8 | 60~84 | 6.44 | 7.85 | 1.19 | P | (100) | H | |
| 16 | 0.9 | 35~65 | 11.33 | 11.62 | <1.00 | P | (100) | R | |
| 17 | 1.1 | 12~44 | 10.45 | 9.99 | <1.00 | N | (100)K | R | |
| 18 | 1.5 | 8~28 | 10.87 | 10.42 | 1.23 | P | (100) | R | |
| 19 | - | 93~100 | 15.35 | - | - | P | (100) | R | |
| 20 | 2.0 | 7~25 | 8.26 | 10.44 | <1.00 | P | (100) | R | |

- 13 -

1 … 石英ガラス製坩埚、2 … 原料融液、

3 … 横結晶、4 … シリコン単結晶棒、

5 … チャンバー、6 … ガス導入口、7 … 排気口、

8 … ゲート酸化により形成された SiO₂ 膜を有するシリコンウェハ、

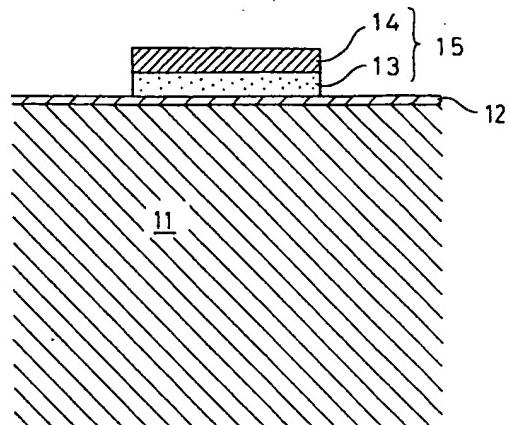
9 … MOSダイオード (電極直径 5 mm)、

10 … MOSダイオード (電極直径 1, 2, 3,

- 14 -

4. 6 mm)、
11…基板シリコン、
12…SiO₂膜(厚さ約250Å)、
13…多結晶シリコン層(厚さ約5000Å)、
14…アルミニウム層(厚さ2000~5000
Å)、
15…2層ゲート電極。

第1図



特許出願人

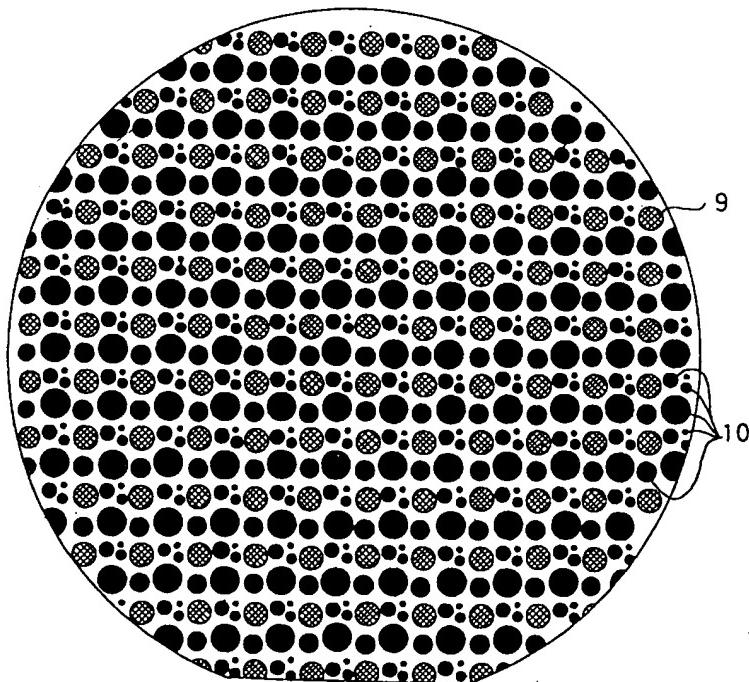
新日本製鐵株式会社

ニッテツ電子株式会社

代理人 弁理士 八田 幹雄(ほか1名)

- 15 -

第2図

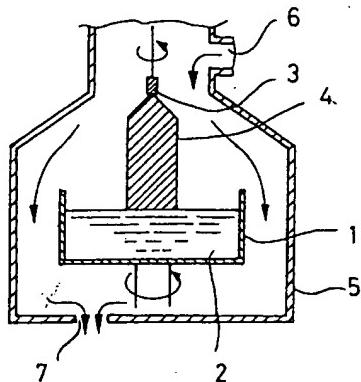


手続補正書

平成1年7月28日

特許庁長官 吉田文毅殿

第3図



1. 事件の表示

平成1年 特許願 第86, 505号

2. 発明の名称

酸化膜耐圧特性の優れたシリコン単結晶及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番3号

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 齋藤裕



4. 代理人

住所 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町
(7234) 弁理士 八田幹雄

電話 03-230-4766番

方 式 査 審

○ 開

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

- (1) 断告の「発明者」の氏名の欄
 (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
 (3) 図面の第2図



7. 補正の内容

- (1) 別紙添付の訂正断告のとおり、発明者の氏名を更正する。
 (2) 以下のとおり、明細書を補正する。

イ) 第3頁第1行に記載の「e p i ウェハ」の後に、「と称する。」を挿入する。

ロ) 第3頁第9行に記載の「工場」を「向上」と訂正する。

ハ) 第5頁第2行に記載の「第2図」を「第2表」と訂正する。

二) 第6頁第19行に記載の「アルミニウム1」を「アルミニウム14」と訂正する。

ホ) 第9頁第4行に記載の「保護時間」を「保持時間」と訂正する。

ヘ) 第9頁第5行および第7行に記載の「SiO₂相」を「SiO₂層」とそれぞれ訂正する。

ト) 第11頁第14行に記載の「引き揚げ速度」を「引き上げ速度」と訂正する。

- (3) 別紙のとおり、第2図中に符号8およびその引出線を加入する。

8. 添付書類の目録

| | |
|---------------|-----|
| (1) 説明理由書 | 1通 |
| (2) 在籍・不在籍証明書 | 1通 |
| (3) 請渡証書 | 各1通 |
| (4) 同意書 | 各1通 |

第 2 圖

